



①日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 (01)

(2,000円)

昭和48年5月23日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1 発明の名称

重合性不飽和基を有する重合体の製造法

2 発明者

住 所 東京都江戸川区岩戸2-7-8番地
氏 名 伊 藤 二 平

(ほか、1名)

3 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏 名 (596) 三菱化成工業株式会社

代表取締役 篠 島 秀 雄

4 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内

氏 名 (5981) 木 邑 林

(ほか、2名)

5 添付書類の目録

(1) 明細書 1通 (2) 委任状 1通 (3) 願書副本 1通

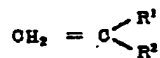
明 細 書

1 発明の名称

重合性不飽和基を有する重合体の製造法

2 特許請求の範囲

共役ジオレフィン及び／又は一般式



(式中、R¹は水素原子又はアルキル基を示し、

R²はアリール基又はビリジル基を示す。)

で表わされるビニル化合物をリビング重合して得られるリビングポリマーと、該リビングポリマーに対して、1.0倍モル未満のハロゲンアルキレンオキシド及び／又はポリエポキシドとを反応させる第1工程、第1工程で生成した重合体をモノエポキシドと反応させる第2工程および第2工程で生成した重合体を重合性不飽和結合を有するカルボン酸のハロゲン化物、又はエステルと反応させる第3工程とから成ることを特徴とする重合性不飽和基を有する重合体の製造法。

①特開昭 50-7893

④公開日 昭50.(1975) 1.27

②特願昭 48-57337

②出願日 昭48.(1973) 5.23

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑥日本分類

6653 45

26GF116

7188 45

26GF11

6653 45

26GF121.2

6023 48

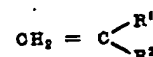
2511821

3 発明の詳細な説明

本発明は重合性不飽和基を有する重合体の製造法に関するものである。詳しくは、架橋処理することにより、ゴム状弾性体から、硬質樹脂に到るまで広範囲の、種々の優れた物性を示す、重合性不飽和基を有する重合体を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、硬化が容易であり、かつその硬化物が極めて優れた物性を示す、重合性不飽和基を有する重合体を得ることを目的とし鋭意研究をした結果、リビングポリマーに特定量のハロゲンアルキレンオキシド及び／又はポリエポキシドを、次いでモノエポキシドを反応させた後、重合性不飽和結合を有するカルボン酸のハロゲン化物又はエステルと反応させることにより、上記の目的を満足する官能性重合体が見出され、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨とするところは共役ジオレフィン及び／又は一般式



BEST AVAILABLE COPY

(式中、 R^1 は水素原子又はアルキル基を示し、 R^2 はアリール基、又はビリジル基を示す。) で表わされるビニル化合物を、リビング重合して得られるリビングポリマーと、該リビングポリマーに対して、1.0倍モル未満のハログノアルキレンオキシド及び／又はポリエポキシドとを反応させる第1工程、第1工程で生成した重合体をモノエポキシドと反応させる第2工程、および第2工程で生成した重合体を重合性不飽和結合を有するカルボン酸のハロゲン化物又はエステルと反応させる第3工程とからなることを特徴とする重合性不飽和基を有する重合体の製造方法に存する。

本発明を詳細に説明するに、本発明に原料として使用されるリビングポリマーとは、通常分子量500~10000程度のポリマー分子の両末端にアルカリ金属を有するジアルカリ金属重合体である。このようなリビングポリマーは周知の方法に従つて、例えば、共役ジオレフィン及び／又は前示一般式で示されるビニル化合物

上含有するものが適当である。

また上記製造方法に使用されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等が挙げられる。有機アルカリ金属化合物としては、例えばナフタリン錯体、アントラセン錯体、ピフエニル錯体、ジエン錯体、^入チレン錯体のようなアルカリ金属の有機錯体あるいは、1,4-ジアルカリ金属ブタン、1,5-ジアルカリ金属ペンタン、1,10-ジアルカリ金属デカン、1,2-ジアルカリ金属-1,2-ジフエニルエタン、1,4-ジアルカリ金属-1,1,4,4-テトラフエニルブタンのようなジアルカリ金属炭化水素が挙げられる。

リビングポリマーの製造に際しては、重合を円滑に進行させるために、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素溶媒が使用される。とくに反応を均一に行いたい場合は、上記炭化水素溶媒とルイス塩基の混合溶媒を使用するのがよい。ルイス塩基としてはジメ

とアルカリ金属、又は有機アルカリ金属化合物とを反応させることにより容易に製造される。

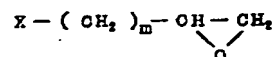
リビングポリマーの原料モノマーとして使用される共役ジオレフィンとしては、具体的には、例えば、ブタジエン-1,3、2-メチルブタジエン-1,3、ペンタジエン-1,3、2,3-ジメチルブタジエン-1,3、ノーフエニルブタジエン-1,3等が挙げられる。

もう一方の原料モノマーである前示一般式で示されるビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、tert-ブチルスチレン、p-メトキシスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類が挙げられる。

リビングポリマーの製造に際し、上記モノマーは目的とするポリマーの用途に応じ、1種又は2種以上の混合物として使用することが出来る。硬化処理の操作性からみれば、共役ジエン系モノマーを25%以上、好ましくは50%以

上含有するものが適当である。また上記製造方法に使用されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等が挙げられる。有機アルカリ金属化合物としては、例えばナフタリン錯体、アントラセン錯体、ピフエニル錯体、ジエン錯体、^入チレン錯体のようなアルカリ金属の有機錯体あるいは、1,4-ジアルカリ金属ブタン、1,5-ジアルカリ金属ペンタン、1,10-ジアルカリ金属デカン、1,2-ジアルカリ金属-1,2-ジフエニルエタン、1,4-ジアルカリ金属-1,1,4,4-テトラフエニルブタンのようなジアルカリ金属炭化水素が挙げられる。

本発明の第1工程においては、上記の方法で得られるリビングポリマーと、ハログノアルキレンオキシド及び／又はポリエポキシドと反応させるものである。このようなハログノアルキレンオキシドとしては、例えば一般式



(式中、Xはハロゲン原子を示し、mは1以上の整数を示す。)

で表わされる化合物が使用される。具体的には、エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、エピフルオルヒドリン、クロルブチレンオキシド、ブロムブチレンオキシドが挙げられ、エピクロ

ルヒドリンが最も普通に使用される。

またポリエポキシドとしては、1分子中にエポキシ基を2個以上有する脂肪族又は、芳香族の炭化水素類、エーテル類が挙げられ、例えばビスフェノールAのようなビスフェノール類のジグリシジルエーテル、フェノール類のジグリシジルエーテル、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、ジエチレンエーテルグリコールのジグリシジルエーテル、ブタジエンジエポキシド、1,4-ヘキサジエンジエポキシド、ジシクロヘキセンジエポキシド、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、リモネンジエポキシド等が使用され、とくにジエポキシドが好んで使用される。

上記ハログノアルキレンオキシド及び／又はポリエポキシド、すなわち多官能性エポキシ化合物の使用量は、原料リビングポリマーに対し、1.0倍モル（等モル量）未満であることが必要である。これは、第1工程においては、リビングポリマーと多官能性エポキシ化合物との反応

が劣るようになり、また硬化処理の操作性が必ずしも容易でなくなる。一方、上記多官能性エポキシ化合物の使用量が少なすぎると、得られる重合体中の官能基の数が小となるので硬化すること自体が困難になる。原料のリビングポリマーに対して0.05倍モル程度の少量の使用量であつても硬化することは可能であるが、実用的には0.1倍モル以上、好ましくは0.2～0.5倍モル程度が用いられる。

第1工程におけるリビングポリマーの炭化水素溶液に多官能性エポキシ化合物を添加し、両者を70～100℃、好ましくは0～80℃の温度で反応させることによつて容易に遂行される。

この第1工程の反応の結果得られる重合体は主としてリビングポリマー同志が、ハログノアルキレンオキシド及び／又はポリエポキシドを介して幾つか結合し、かつ末端に未反応のアルカリ金属を有するものと考えられる。この際ハログノアルキレンオキシド及び／又はポリエポ

キシドは開環し、その水酸基の水素原子がアルカリ金属で置換された形態—OM（Mはアルカリ金属を示す）で結合していると考えられる。従つて、最終重合体の分子量及び官能基の数は、ハログノアルキレンオキシド及び／又はポリエポキシドの使用量を上記範囲内で変化させることにより、適宜調節することが出来る。第2工程においては、上述の第1工程で生成した重合体とモノエポキシドとを反応させるものである。

この際使用されるモノエポキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシドのようなエポキシ基を1個有するアルキレンオキシドが挙げられ、とくにエチレンオキシド、プロピレンオキシドが好適である。なお前記ハログノアルキレンオキシドのような官能性の基を有するモノエポキシドはここにいうモノエポキシドには含まれない。

第2工程におけるモノエポキシ化合物の反応

割合（使用量）は、第1工程で得られた重合体に対して1倍モル以上、好ましくは2倍モル以上である。これは、この第2工程においては第1工程で得られた重合体の両末端の炭素-アルカリ金属結合の少なくとも一つに対してモノエポキシ化合物を反応させることを目的としており、しかもその反応は炭素-アルカリ金属結合に対してモノエポキシ化合物が過剰量であるのが望ましいからである。

第2工程の反応は、第1工程の反応と同様の条件下で実施される。

この第2工程で得られる重合体は、ハロゲンアルキレンオキシド及び／又はポリエポキシドを介してリビングポリマー同志が幾つか結合し、その終端目、及び末端にはエポキシ基が閉環して結合し、かつ、水酸基の水素原子がアルカリ金属で置換された形態-OM（Mはアルカリ金属を示す。）となつてゐるものと考えられる。

第3工程においては、第2工程で得られた重合体と、重合体不飽和結合を有するカルボン酸

のハロゲン化物又はエステルと反応させるものである。かくすることにより第2工程の官能基（-OM）を重合性不飽和基に変換することができる。

重合性不飽和結合を有するカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、マレイン酸、フマル酸、等が挙げられる。本発明において上記カルボン酸は、塩素、臭素、碘素、等の酸ハロゲン化物あるいはメタノール、エタノール、などのアルコールとのエステルとして用いることが必要である。

具体的には、例えば、アクリル酸クロライド、アクリル酸ブロマイド、アクリル酸ヨオダイド、メタクリル酸クロライド、桂皮酸クロライド、マレイン酸クロライド、フマル酸クロライド等の酸ハロゲン化物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、桂皮酸メチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル等のエステルが使用される。

上記カルボン酸のハロゲン化物又はエステル

の使用量は、重合体中に含まれるアルカリ金属原子あたり、等モル量以上であることが好ましい。第2工程における反応生成物とこれらのカルボン酸のハロゲン化物又はエステルとの反応は、通常、前記リビング重合に使用される溶媒中で0～100℃好ましくは、30～80℃の温度で実施される。

また、上記反応に際して、ハイドロキノン、ベンゾキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-クレゾール等の周知のラジカル重合禁止剤を使用すると一層好適である。

本発明によつて得られる重合体は、赤外線吸収スペクトルによる測定の結果、リビングポリマーとエポキシドとの反応生成物中に介在する前述の-OM基に、重合性の不飽和結合を有するカルボン酸のカルボン酸残基がエステル結合した構造を有するものと推定される。

本発明方法によれば、リビングポリマーとハロゲンアルキレンオキシド及び／又はポリエポキシドとの量比を適宜選択することにより、生

成重合体の分子量及び重合性不飽和基の導入割合を任意に調節することができる。しかも得られる重合体は重合性不飽和基を含有するため、ベンゾイルパーオキサイド、アソビスイソブチロニトリル等の周知のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ジアリルフタレート等の重合性物質を加えて加熱することにより、ゴム状弾性体から硬質樹脂に到るまで種々の硬化物を容易に製造することができる。

以下実施例について本発明の実施態様を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

溶媒として、ジエチルエーテルを100ml使用して、ナフタリン0.02モル、金属リチウム0.4グラム原子、イソブレン0.3モルを反応さ

BEST AVAILABLE COPY

せてジリチウム開始剤を得た。該開始剤40ミリモルを使用し、1ℓフラスコを使用して、シクロヘキサン500ml中でブタジエン50gを重合させ、分子量1250のリビングポリブタジエンを得た。このリビングポリマー溶液にビニルシクロヘキセンジエポキシド20ミリモルを加え、次いで1時間後にプロピレンオキシド80ミリモルを加えると系はゲル状となり攪拌不能となつた。一夜放置して反応を完結させた後、メタクリル酸クロライド100ミリモルを加え、室温で5時間反応させた。反応の進行と共に、ゲル状物が少なくなり、攪拌可能になり、最終的には白濁した低粘度溶液が得られた。安定剤ふらーギー tert-ブチル-パークレゾールを加え、常法に従つて、トルエン-メタノールでポリマーを再沈殿精製し、50℃で真空乾燥した。

得られた重合体の数平均分子量は2600であり、そのIRスペクトルには、 3500cm^{-1} の-OH基の吸収はなく、 1720cm^{-1} にエステ

ルのカルボニル基に基づく吸収がはつきりとあらわれている。

実施例2

実施例1と全く同様にしてつくつた分子量1250のリビングポリブタジエン50gに、エピクロルヒドリン20ミリモルを加え、次いで1時間後にエチレンオキシド80ミリモルを加え、一夜放置して反応を完結させた。この得られたゲル状重合体にメタクリル酸メチル120ミリモルを加え、室温で30分、70℃で5時間反応させた。反応後、安定剤を加え実施例1と同様にして精製、乾燥した。

得られた重合体の数平均分子量は2700であり、そのIRスペクトルは実施例1のものとほとんど同じであつた。

参考例

実施例1、2で得られた重合体10gを、ステレン5gに溶かし、ベンゾイルパーオキシド0.2gを加えて、70℃で2時間硬化反応を行わせると、粘着性の全くない、ゴム状弾性体

が得られた。

出 願 人 三菱化成工業株式会社
代 理 人 弁理士 木 邑 林
ほか2名

6 前記以外の代理人及び 発 明 者

(1) 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内
氏 名 (6006) 弁理士 長 谷 川 一
住 所 全 上
氏 名 (7000) 弁理士 横 倉 康 男

(2) 発 明 者

住 所 神奈川県横浜市緑区田奈町2番地の4
氏 名 日 野 征 一

BEST AVAILABLE COPY

特許法第17条の2による補正の掲載

昭和 48 年特許願第 57337 号(特開昭
50-7893 号 昭和 50 年 1 月 27 日
発行公開特許公報 50-79 号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

Int. Cl ¹ .	鑑別 記号	庁内整理番号
CO8F 8/14		7823 4J
8/00		7823 4J
G11C 9/00		7056 5B

手 続 補 正 書(自発)

昭和 55 年 5 月 6 日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿



1 事件の表示 昭和 48 年 特 許 願第 57337 号

2 発 明 の名称 重合性不飽和基を有する重合体の製造法

3 補正をする者

出 願 人 (576)三菱化成工業株式会社

4 代 理 人 〒100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱化成工業株式会社内

(0805) 弁護士 長 谷 川

(ほか 1 名)

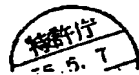


5 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書第 1 / 頁最下行に「重合体不飽和結
合」とあるを、「重合性不飽和結合」と訂正
する。

以



BEST AVAILABLE COPY